



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **105735**

(13) **U**

(51) МПК

**C11C 3/10** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2015 02288**

(22) Дата подання заявки: **16.03.2015**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **11.04.2016**

(46) Публікація відомостей **11.04.2016, Бюл.№ 7**  
про видачу патенту:

(72) Винахідник(и):

**Демидов Ігор Миколайович (UA),  
Невмивака Даря Володимірівна (UA)**

(73) Власник(и):

**Демидов Ігор Миколайович,  
вул. Д. Клапцова, 99, м. Харків, 61015 (UA)**

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОНОАЦИЛГЛІЦЕРОЛІВ АЛКОГОЛІЗОМ ЖИРІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання моноацилгліцеролів алкоголізом жирів, причому процес має дві стадії, на першій з яких проходить каталітичний етаноліз жирів, а на другій стадії проходить гліцероліз одержаних етилових ефірів жирних кислот, при безперервній відгонці етанолу.

**UA 105735 U**



Корисна модель належить до олійножирової та косметичної промисловості та може бути використана при виробництві харчових поверхнево-активних речовин (ПАР) з олій або жирів.

Моноацилгліцероли (моногліцериди) є найпоширенішими ПАР харчової промисловості, а саме олійножирової, молочної, кондитерської галузей. Вони також використовуються у виробництві морозива, цукру тощо, а також в косметичній промисловості і за іншими технічними призначеннями.

Моноацилгліцероли мають багато переваг порівняно з іншими харчовими ПАР - висока ефективність дії, широкий спектр технологічної дії (можуть виступати емульгаторами, стабілізаторами, піногасниками, структуроутворювачами, комплексоутворювачами тощо), вони є речовинами природного походження і на них не існує обмежень у використанні, також вони легко засвоюються організмом людини. Для виробництва моноацилгліцеролів можна використовувати будь-які олії або жири, які характерні для даного регіону.

В технології жирів використовуються різні способи одержання моноацилгліцеролів [1]. Традиційний і найбільш поширений метод, який використовується в промисловості для одержання моноацилгліцеролів, полягає в гліцеролізі жирів при високих температурах і підвищеному тиску з використанням хімічного каталізатору. Кінцевим продуктом є суміш моно-, ді-, триацилгліцеролів та гліцеролу. Тому потрібне подальше виділення моноацилгліцеролів центрифугуванням і молекулярною дистиляцією. Цей процес є трудомістким, енергоємним, має складне апаратне оформлення, що спричиняє додаткові матеріальні витрати. У зв'язку з цим актуальною є проблема пошуку нових шляхів отримання моноацилгліцеролів.

Крім цього на сьогоднішній час в Україні підприємства олійножирової та інших галузей харчової промисловості не виготовляють моноацилгліцероли у помітних обсягах, оскільки існуюча технологія їх одержання потребує складного і вельми дорогого обладнання. Саме з цієї причини підприємства України змушені майже увесь обсяг цих ПАР закупляти за кордоном за досить високою ціною. Тому розробка удосконаленої технології одержання харчових ПАР є актуальною задачею.

В останні роки значна кількість досліджень присвячена ферментативній етерифікації. Так в роботі [2] досліджено спосіб ферментативної етерифікації гліцеролу олеїновою кислотою в присутності органічного розчинника. Визначено оптимальні умови синтезу в присутності ліпази *Candida rugosa*. За цим способом до суміші гліцеролу з жирною кислотою у органічному розчиннику додають каталізатор (ферментний препарат), воду (5 %), і проводять реакцію при співвідношенні гліцерол:жирна кислота 4:1, впродовж 24 годин при 30 °С. Вихід моноацилгліцеролів складає 85 %. Встановлено, що найбільш ефективними органічними розчинниками є ізооктан, гексан і гептан.

До основних недоліків даного способу можна віднести високу вартість ферментних препаратів, тривалість процесу і необхідність використання леткого вогне- та вибухонебезпечного розчинника.

В роботі [3] описано гліцероліз льняної олії, що при використанні 0,1 % каталізатора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  впродовж 2 годин при 240 °С дозволяє отримати продукт який містить 6,5 % гліцеролу, 36,5 % 1-моноацилгліцеролів, 4,4 % 2-моноацилгліцеролів, 15,6 % 1,2-діацилгліцеролів, 32,7 % 1,3-діацилгліцеролів і 4,3 % триацилгліцеролів. Недоліками даного способу є висока температура проведення процесу та низький вихід моноацилгліцеролів.

Досліджено [3] реакцію гліцеролізу без використання каталізаторів. Реакцію гліцеролізу рекомендують проводити під дією ультразвуку. У камеру випромінювання, обладнану мішалкою з частотою коливань 800-1200 Гц, через гідродинамічний ультразвуковий випромінювач подають суміш рослинної олії та гліцеролу у співвідношенні 1:3 при 230-240 °С. Рівноважна реакція настає через 30-40 хв. після дії ультразвуку. Вміст моноацилгліцеролів складає 48,7 %.

Недоліками даного способу є необхідність використання складного специфічного обладнання для створення ультразвуку, високі температури проведення процесу та низький вихід моноацилгліцеролів.

Найближчим аналогом (прототипом) до запропонованого способу є спосіб одержання моноацилгліцеролів неповним етанолізом олій або жирів [4].

Реакцію проводять при температурі 75 °С впродовж 2 годин, співвідношення харчовий жир:етанол - 1:1, для прискорення реакції додають гліцерол в кількості 20 % від маси жиру з використанням каталізатору (алкілбензолсульфокислоти). При цьому в ході реакції утворюються моно-, діацилгліцероли, гліцерол і етилові ефіри жирних кислот, а також залишаються триацилгліцероли, які не вступили в реакцію. Вихід моноацилгліцеролів за цим методом складає близько 35,5 %.

Основним недоліком даного способу є невисокий вихід моноацилгліцеролів і необхідність виділення етилових ефірів жирних кислот, які негативно впливають на процес кристалізації маргаринової емульсії, з продукту реакції.

У зв'язку з недоліками описаних традиційних методів одержання моноацилгліцеролів актуальною є задача пошуку нових технологій, застосування яких дозволило б спростити технологічне оформлення процесу, скоротити час, і тим самим знизити вартість цільового продукту.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, що заявляється, є одержання моноацилгліцеролів з жирів, забезпечення високого виходу цільового продукту, суттєве зниження енерговитрат та зменшення собівартості кінцевого продукту.

Задача вирішується тим, що розроблено спосіб одержання моноацилгліцеролів алкоголізом жирів, в якому процес має дві стадії, на першій проходить етаноліз жирів, а на другій проходить гліцероліз одержаних етилових ефірів жирних кислот, при безперервній відгонці етанолу, який виділяється в ході реакції.

Корисну модель здійснюють наступним чином.

В реактор завантажують олію чи жир, додають спирт у мольному співвідношенні жир: спирт від 1:2 до 1:15, та гетерогенний або гомогенний каталізатор. Після цього змішують складові до утворення однорідної маси. Етаноліз протікає при температурі 80-140 °C впродовж 1-8 годин. Після завершення реакції з реактору відганяють залишок етанолу, який повертають у процес.

При проведенні реакції менше, ніж за 1 годину, суттєво зменшується вихід етилових ефірів жирних кислот. Збільшення часу проведення реакції більше, ніж 8 годин, не призводить до суттєвого збільшення виходу етилових ефірів жирних кислот.

Як спирт використовується біоетанол, який беруть у мольному відношенні від 2:1 до 15:1 до жиру. При мольному співвідношенні реагентів менше, ніж 2:1 реакція етанолізу триацилгліцеролів не проходить повністю. Збільшення надлишку етанолу більше, ніж 15:1 по молях не призводить до суттєвого збільшення виходу етилових ефірів жирних кислот.

При температурі меншій 80 °C реакція етанолізу триацилгліцеролів відбувається дуже повільно, навіть при великому надлишку етанолу. При підвищенні температури вище 140 °C за рахунок парів етанолу в реакторі створюється високий надлишковий тиск.

Як каталізатори використовують гомогенні кислотні каталізатори (сірчана кислота, алкілбензолсульфокислота та інші в кількості 2-4 % по відношенню до реакційної маси або гетерогенні каталізатори (сульфат заліза, фосфат алюмінію, іонообмінні смоли та інші в кількості від 5 % до 20 % по відношенню до жирів).

Потім в реактор додають гліцерол у мольному співвідношенні етилові ефіритліцерин 1:1 для одержання моноефірів, реакцію проводять в інтервалі температур 140-160 °C при атмосферному тиску, з інтенсивним перемішуванням протягом 4-14 годин. З реактора відводять етиловий спирт, який виділяється в ході реакції та повертають його на першу стадію - етаноліз.

Виведення етанолу із реактора зрушує рівновагу у бік утворення цільового продукту, що прискорює реакцію та збільшує вихід моноацилгліцеролів.

При проведенні реакції менше, ніж за 4 години, суттєво зменшується вихід моноацилгліцеролів. Збільшення часу проведення реакції більше, ніж 8 годин, не призводить до збільшення виходу моноацилгліцеролів.

При температурі меншій 140 °C реакція гліцеролізу етилових ефірів жирних кислот відбувається дуже повільно. При підвищенні температури вище 160 °C відбувається значне потемніння продукту за рахунок його термічних перетворень.

Заявлений спосіб дозволяє в ході двостадійного процесу отримати продукт, який містить 93 % моноацилгліцеролів, 4-5 % триацилгліцеролів та діацилгліцероли.

Розроблений спосіб має наступні переваги відносно аналогів та прототипу:

- простота апаратурного оформлення;
- низькі температурні режими;
- швидкість проведення процесу;
- високий вихід моноацилгліцеролів;
- відсутність стадії концентрування кінцевого продукту.

Корисна модель ілюструється прикладом.

Приклад 1. Реакція етанолізу гідрованого жиру була проведена при мольному співвідношенні компонентів 1:15, як каталізатор використовувалась алкілбензолсульфокислота, в кількості 2 % від маси жиру. Реакцію проводили при температурі кипіння реакційної маси 80 °C, впродовж 8 годин. Вихід етилових ефірів склав 54,9 %.

Для подальшої реакції були взяті ці етилові ефіри жирних кислот та гліцерол у мольному співвідношенні 1:1. Як каталізатор реакції виступала алкілбензолсульфо кислота. Реакцію проводили при температурі 140 °С,

З інтенсивним перемішуванням за допомогою механічної мішалки, Реакцію гліцеролізу проводили при відгонці реакційного етанолу і завершили, коли він перестав виділятися, що свідчить про повноту перетворення етилових ефірів жирних кислот в моно- і діацилгліцероли. Після 14 годин концентрація моноацилгліцеролів в продукті реакції склала 92,5 %.

Приклад 2. Реакція етанолізу гідрованого жиру була проведена при мольному співвідношенні компонентів 1:15, як каталізатор використовувалась алкілбензолсульфо кислота, в кількості 2 % від маси жиру. Реакцію проводили при температурі кипіння реакційної маси 140 °С, впродовж 4 годин. Вихід етилових ефірів склав близько 80 %.

Далі продукт реакції піддали гліцеролізу при мольному співвідношенні реагентів 1:1. Як каталізатор реакції виступала алкілбензолсульфо кислота. Реакцію проводили при температурі 160 °С, з інтенсивним перемішуванням за допомогою механічної мішалки. Після 14 годин концентрація моноацилгліцеролів в продукті реакції склала 97,3 %.

Для одержаного продукту гліцеролізу була перевірена емульгуюча здатність за стандартним методом, яку порівняли з емульгуючою здатністю промислових моноацилгліцеролів, виробництва РФ. Висока стійкість емульсій, за якою емульсія одержана за допомогою моноацилгліцеролів, синтезованих за прикладом 2, не поступається емульсії з використанням промислових моноацилгліцеролів виробництва РФ, досягається в усьому діапазоні досліджених концентрацій, починаючи з 0,1 %.

Таким чином, розроблено спосіб одержання моноацилгліцеролів з жирової сировини, який дозволяє в ході двостадійного процесу отримати продукт - харчову поверхнево-активну речовину, з вмістом моноацилгліцеролів не менше 90 %, залишковий вміст триацилгліцеролів 4-5 %, решта - діацилгліцероли.

Одержаний продукт, як і моноацилгліцероли, які поставляються на ринок України (виробництво РФ), проявляє високу емульгуючу навіть при низьких концентраціях ~ 0,1 %.

Важливою перевагою запропонованого методу одержання моноацилгліцеролів є відсутність необхідності піддавати продукт синтезу молекулярній дистиляції, як це передбачено для моноацилгліцеролів, які випускаються сьогодні всіма постачальниками цих поверхнево-активних речовин. Все це суттєво знижує собівартість продукту.

Джерела інформації:

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров/ Б.Н. Тютюнников, Ф.Ф. Гладкий. - М.: Колос, 1992. - 448 с.
2. Yesiloglu Y. Glycerolysis of oleic acid by candid rugosa lipase in organic solvents/ Y. Yesiloglu, I. Kilic// Scientific papers. - 2006. - Vol. 34. - P. 81-86.
3. Горяев М.И. Синтез и применение моноглицеридов: моногр./ М.И. Горяев. - Алма-Ата.: Наука, 1975. - 135 с.
4. Демидов, И.Н. Исследование условий реакции этанолиза для получения пищевых поверхностно-активных веществ [Текст]/ И.Н. Демидов, А.И. Златкина// Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". - 2009. - № 15. - С 108-111.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання моноацилгліцеролів алкоголізом жирів, який **відрізняється** тим, що процес має дві стадії, на першій з яких проходить каталітичний етаноліз жирів, а на другій стадії проходить гліцероліз одержаних етилових ефірів жирних кислот, при безперервній відгонці етанолу.

---

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601